

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
8. Juli 2004 (08.07.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2004/056933 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C09J 7/00,  
7/02, 9/02, 11/04

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/013169

(22) Internationales Anmeldedatum:  
24. November 2003 (24.11.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 59 549.6 19. Dezember 2002 (19.12.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): TESA AG [DE/DE]; Quickbornstrasse 24, 20253  
Hamburg (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HUSEMANN, Marc  
[DE/DE]; Strehlowweg 48, 22605 Hamburg (DE). ZÖLL-  
NER, Stephan [DE/DE]; Osterkamp 11, 22043 Hamburg  
(DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: TESA AG; Quickbornstrasse  
24, 20253 Hamburg (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,  
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,  
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,  
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT,  
RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR,  
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (BW,  
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,  
ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,  
TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ,  
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF,  
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD,  
TG).

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: SELF-ADHESIVE ARTICLE WITH AT LEAST ONE LAYER OF A THERMALLY-CONDUCTING ADHESIVE  
MASS AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

(54) Bezeichnung: HAFTKLEBEARTIKEL MIT WENIGSTENS EINER SCHICHT AUS EINER ELEKTRISCH LEITFÄHIGEN  
HAFTKLEBEMASSE UND VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG

(57) Abstract: In a method for production of a self-adhesive article a thermally-conducting adhesive mass containing acrylate is  
coated on a support in a hot-melt coating method with stretching or orientation such that an anisotropic thermally-conducting layer  
with a back-shrinkage of at least 3 % measured on the free adhesive mass film is generated. Stampings for use in the electrical and  
electronic industries can be produced from said material.

(57) Zusammenfassung: In einem Verfahren zur Herstellung eines Haftklebeartikels wird eine elektrisch leitfähige acrylathaltige  
Haftklebemasse innerhalb eines Hotmelt-Beschichtungsverfahrens so unter Dehnen oder Recken auf einen Träger beschichtet, dass  
eine anisotrope elektrisch leitfähige Schicht mit einem Rückschumpf von mindestens 3 % gemessen am freie Haftklebemassen-Film  
erzeugt wird. Aus dem Material können vorteilhaft Stanzlinge für die Elektro- und Elektronikindustrie gefertigt werden.

5

## Beschreibung

### Haftklebeartikel mit wenigstens einer Schicht aus einer elektrisch leitfähigen Haftklebemasse und Verfahren zu seiner Herstellung

10

15

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Haftklebeartikels, der wenigstens eine Schicht aus einer thermisch leitfähigen Haftklebemasse aufweist, sowie einen auf diese Weise erhältlichen Haftklebeartikel, insbesondere für Verklebungen auf dem Gebiet elektrischer und elektronischer Bauteile.

20

Im Zeitalter der Computerisierung werden elektrisch leitfähige Haftklebemassen mehr und mehr zur Verklebung von Elektroden oder elektromagnetischen Komponenten eingesetzt. Ziel ist es, die elektrische Leitfähigkeit zu erhalten und elektrische Überschlüsse zu vermeiden.

25

In der Regel werden für diese Anwendungen elektrisch-leitfähige Acrylathaftklebebander eingesetzt. Die elektrische Leitfähigkeit kann durch zwei unterschiedliche Methoden erreicht werden. Zum einen werden leitfähige Folien oder Gewebe eingesetzt, zum anderen wird die Haftklebemasse durch elektrisch leitfähige Komponenten modifiziert und somit selbst elektrisch leitfähig.

30

Beispiele für elektrisch leitfähige Trägermaterialien sind z.B. in US 5,939,190 und 6,235,385 sowie den dort zitierten Patenten angegeben.

35

Auch elektrisch leitfähige Acrylathaftklebemassen sind bereits seit langem bekannt. So wird in US 4,113,981 beschrieben, dass durch Zugabe von Metallpulver oder SiC Pulver eine elektrische Leitfähigkeit erzielt werden kann. Durch den Füllgrad lässt sich die Leitfähigkeit variieren. Ferner wird bei Einschließen der Masse zwischen zwei Elektroden durch eine Begrenzung auf 30 % eine elektrische Leitfähigkeit nur in z-Richtung erzielt.

- 2 -

In US 5,300,340 werden versilberte Glasperlen und Metallperlen einer Haftklebemasse zugemischt. Der Durchmesser dieser Perlen ist zumindestens genau so groß wie die Schichtdicke der Haftklebemasse. Die elektrische Leitfähigkeit wird somit durch den direkten Kontakt der leitfähigen Perlen mit den zu verklebenden leitfähigen Substanzen (z.B. Elektroden) erzielt.

In US 5,620,795 und US 6,126,865 werden als elektrisch-leitfähige Acrylathafklebmassen Polyacrylate bestimmter Comonomerzusammensetzung eingesetzt. Die Comonomerzusammensetzung der Polyacrylate ist dermaßen gewählt, dass sehr unpolare Harze mit dem Polyacrylat verträglich sind und somit mit der elektrisch leitfähigen Haftklebemasse hohe Klebkraften auf unpolaren Oberflächen realisiert werden können.

Durch die Miniaturisierung in der Elektronik/Computerindustrie werden aber immer höhere Anforderungen an elektrisch leitfähige Haftklebmassen gestellt. Die zu verklebenden elektrischen Bauteile werden in ihrer Baugröße immer kleiner, so dass häufig nur noch Stanzlinge zur Verklebung eingesetzt werden können. Weiterhin verringert sich der Abstand der Schaltkreise kontinuierlich, so dass elektrisch leitfähige Haftklebmassen benötigt werden die in eine bestimmte Richtung (zur nächsten elektrisch-leitfähigen Komponente) ein nur sehr geringes Fließverhalten besitzen.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, elektrisch leitfähige Haftklebmassen, insbesondere für die Elektro- und Elektronik-Industrie zur Verfügung zu stellen, bei denen die Nachteile im Stande der Technik vermieden werden und insbesondere ein Herausquellen oder Herausfließen der Haftklebemasse am Rande der Verklebung zuverlässig vermieden wird.

Gelöst wird die Aufgabe überraschend und für den Fachmann in nicht vorhersehbarer Weise durch ein Verfahren, mit dessen Hilfe anisotrope, orientierte Haftklebmassen mit einem Rückschumpf von wenigstens 3 % unter Beschichtung auf einen Träger (gegebenenfalls auch einen temporären Träger, von dem die Haftklebemasse wieder abgezogen werden kann) erhalten werden, sowie durch die auf diese Weise erhältlichen zugehörigen Haftklebeartikel. Weiterbildungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen gekennzeichnet.

Die Lösung der Erfindungsaufgabe umfasst ein Verfahren zur Herstellung eines Haftklebeartikels für die Verklebung von elektrischen oder elektronischen Teilen, der wenigstens eine Schicht aus einer elektrisch leitfähigen Haftklebemasse, d.h. einer Haftklebemasse auf Basis von Polyacrylaten und/oder Polymethacrylaten mit gegebenenfalls weiteren Comonomeren, aufweist, wobei in einem Beschichtungsverfahren durch Dehnen, Recken oder Stauchen eine wenigstens bezüglich einer Eigenschaft anisotrope Schicht aus der elektrisch leitfähigen Haftklebemasse erzeugt wird, die in wenigstens einer Richtung längs der Schichtebene einen Rück schrumpfung von mindestens 3 % bezüglich der Längenausdehnung der Schicht, gemessen mit einer Rück schrumpfungsmessung nach Test B am freien Film, besitzt.

Anisotropie bedeutet, dass sich wenigstens eine Eigenschaft der Haftklebemasse in einer Raumrichtung innerhalb der Schicht aus der Haftklebemasse von der gleichen Eigenschaft in wenigstens einer anderen Richtung unterscheidet; d.h. anisotrope Eigenschaften sind vektoriell und nicht gleichförmig innerhalb des Materials.

Vorzugsweise besitzt die Haftklebemasse eine Orientierung wie als solches bekannt, d.h. eine Vorzugsrichtung innerhalb der Polymerstruktur.

Das Beschichtungsverfahren kann beispielsweise ein "Hotmelt"- oder Heißschmelz-Walzenbeschichtungsverfahren, ein Schmelzdüsenbeschichtungsverfahren oder ein Extrusions-Beschichtungsverfahren sein.

In alternativer Ausführungsform der Erfindung ist das Beschichtungsverfahren ein herkömmliches Beschichtungsverfahren, beispielsweise aus Lösung, bei dem anschließend an die Beschichtung ein Dehnen oder Recken durchgeführt wird, vorzugsweise auf einem dehnbaren Träger.

Die elektrisch leitfähige Haftklebemasse kann mit dem Beschichtungsverfahren ein- oder doppelseitig auf einen blatt- oder bandförmigen Träger beschichtet werden, der auch ein Transfer-Band oder ein Releaseliner sein kann.

Erfindungsgemäß einsetzbare Haftklebmassen

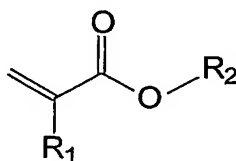
Gemäß der Erfindung werden Haftklebmassen mit einem Rückstellvermögen oder auch anisotrop orientierte bzw. einfach "orientierte" Haftklebmassen verwendet.

- 5 Anisotrop orientierte Haftklebmassen besitzen die Tendenz, sich nach einer Streckung in eine vorgegebene Richtung durch das 'entropieelastische Verhalten' in den Ausgangszustand zurückzubewegen.

- 10 Als elektrisch-leitfähige Haftklebmassen mit einem Rückstellvermögen werden bevorzugt (Meth)Acrylathaftklebmassen eingesetzt.

Bevorzugt im Sinne der Erfindung ist eine Haftklebmasse, welche durch radikalische Polymerisation erhältlich ist, wobei

- 15 • die Haftklebmasse zu mindestens 50 Gew.-% auf zumindest einem acrylischen Monomer aus der Gruppe der Verbindungen der folgenden allgemeinen Formel basiert:



- 20 wobei  $\text{R}_1 = \text{H}$  oder  $\text{CH}_3$  ist und der Rest  $\text{R}_2 = \text{H}$  oder  $\text{CH}_3$  ist oder gewählt wird aus der Gruppe der verzweigten oder unverzweigten, gesättigten Alkylgruppen mit 2 - 30 Kohlenstoffatomen.

- das mittlere Molekulargewicht  $M_w$  der Haftklebmasse mindestens 200.000 g/mol beträgt,
- 25 • die auf einen Träger aufgetragene Haftklebmasse eine Vorzugsrichtung besitzt, die nach Test B über den Rückschrumpf im freien Film bestimmt werden kann und zumindest größer 3 % liegt.
- die einen effektiven Anteil zumindest einer elektrisch leitfähigen Komponente enthält

- 30 Die Monomere werden bevorzugt dermaßen gewählt, daß die resultierenden Polymere bei Raumtemperatur oder höheren Temperaturen als Haftklebmassen eingesetzt werden können, insbesondere derart, daß die resultierenden Polymere haftklebende Eigen-

schaften entsprechend des „Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology“ von Donatas Satas (van Nostrand, New York 1989) besitzen.

5 In einer weiteren erfinderischen Auslegung wird die Comonomerzusammensetzung derart gewählt, dass sich die Haftklebmassen als Hitze-aktivierbare Haftklebmassen einsetzen lassen.

10 Die Polymere, welche als elektrisch-leitfähige Haftklebmassen mit einem Rückstellvermögen bevorzugt eingesetzt werden, lassen sich bevorzugt durch Polymerisation einer Monomermischung gewinnen, welche sich aus Acrylsäureestern und/oder Methacrylsäureestern und/oder deren freien Säuren mit der Formel  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}_1)(\text{COOR}_2)$  zusammensetzt, wobei  $\text{R}_1 = \text{H}$  oder  $\text{CH}_3$  und  $\text{R}_2$  eine Alkylkette mit 1 - 20 C-Atomen oder H ist.

15 Die Molmassen  $M_w$  der eingesetzten Polyacrylate betragen bevorzugt  $M_w \geq 200.000$  g/mol.

20 In einer sehr bevorzugten Weise werden Acryl- oder Methacrylmomomere eingesetzt, die aus Acryl- und Methacrylsäureester mit Alkylgruppen aus 4 bis 14 C-Atomen bestehen, bevorzugt 4 bis 9 C-Atomen umfassen. Spezifische Beispiele, ohne sich durch diese Aufzählung einschränken zu wollen, sind Methlacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, n-Pentylacrylat, n-Hexylacrylat, n-Heptylacrylat, n-Octylacrylat, n-Octylmethacrylat, n-Nonylacrylat, Laurylacrylat, Stearylacrylat, Behenylacrylat, und deren verzweigten Isomere, wie z.B. Isobutylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Isooctylacrylat, Isooctylmethacrylat.

25 Weitere einzusetzende Verbindungsklassen sind monofunktionelle Acrylate bzw. Methacrylate von überbrückten Cycloalkylalkoholen, bestehend aus zumindestens 6 C-Atomen. Die Cycloalkylalkohole können auch substituiert sein, z.B. durch C-1-6-Alkylgruppen, Halogenatomen oder Cyanogruppen. Spezifische Beispiele sind Cyclohexylmethacrylate, Isobornylacrylat, Isobornylmethacrylate und 3,5-Dimethyladamantylacrylat.

30 In einer Vorgehensweise werden Monomere eingesetzt, die polare Gruppen wie Carboxylreste, Sulfon- und Phosphonsäure, Hydroxyreste, Lactam und Lacton, N-substituiertes Amid, N-substituiertes Amin, Carbamat-, Epoxy-, Thiol-, Alkoxy-, Cyanreste, Ether oder ähnliches tragen.

Moderate basische Monomere sind z.B. N,N-Dialkylsubstituierte Amide, wie z.B. N,N-Dimethylacrylamid, N,N-Dimethylmethacrylamid, N-tert.-Butylacrylamid, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylactam, Dimethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylacrylat, N-Methylolmethacrylamid, N-(Butoxymethyl)methacrylamid, N-Methylolacrylamid, N-(Ethoxymethyl)acrylamid, N-Isopropylacrylamid, wobei diese Aufzählung nicht abschließend ist.

Weitere bevorzugte Beispiele sind Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Allylalkohol, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Itaconsäure, Glyceridylmethacrylat, Phenoxyethylacrylat, Phenoxyethylmethacrylat, 2-Butoxyethylmethacrylat, 2-Butoxyethylacrylat, Cyanoethylmethacrylat, Cyanoethylacrylat, Glycerylmethacrylat, 6-Hydroxyhexylmethacrylat, Vinyllessigsäure, Tetrahydrofurfurylacrylat,  $\beta$ -Acryloyloxypropionsäure, Trichloracrylsäure, Fumarsäure, Crotonsäure, Aconitsäure, Dimethylacrylsäure, wobei diese Aufzählung nicht abschließend ist.

In einer weiteren sehr bevorzugten Vorgehensweise werden als Monomere Vinylester, Vinylether, Vinylhalogenide, Vinylidenhalogenide, Vinylverbindungen mit aromatischen Cyclen und Heterocyclen in  $\alpha$ -Stellung eingesetzt. Auch hier seien nicht ausschließlich einige Beispiele genannt: Vinylacetat, Vinylformamid, Vinylpyridin, Ethylvinylether, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid und Acrylonitril.

Weiterhin werden in einer weiteren Vorgehensweise Photoinitiatoren mit einer copolymerisierbaren Doppelbindung eingesetzt. Als Photoinitiatoren sind Norrish-I- und -II-Photoinitiatoren geeignet. Beispiele sind z.B. Benzoinacrylat und ein acyliertes Benzophenon der Fa. UCB (Ebecryl P 36®). Im Prinzip können alle dem Fachmann bekannten Photoinitiatoren copolymerisiert werden, die das Polymer über einen Radikalmechanismus unter UV-Bestrahlung vernetzen können. Ein Überblick über mögliche einsetzbare Photoinitiatoren die mit einer Doppelbindung funktionalisiert werden können, wird in Fouassier: „Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring: Fundamentals and Applications“, Hanser-Verlag, München 1995, gegeben. Ergänzend wird Carroy et al. in „Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coatings, Inks and Paints“, Oldring (Hrsg.), 1994, SITA, London eingesetzt.

In einer weiteren bevorzugten Vorgehensweise werden zu den beschriebenen Comonomeren Monomere hinzugesetzt, die eine hohe statische Glasübergangstemperatur besit-

zen. Als Komponenten eignen sich aromatische Vinylverbindungen, wie z.B. Styrol, wobei bevorzugt die aromatischen Kerne aus C<sub>4</sub>- bis C<sub>18</sub>-Bausteinen bestehen und auch Heteroatome enthalten können. Besonders bevorzugte Beispiele sind 4-Vinylpyridin, N-Vinylphthalimid, Methylstyrol, 3,4-Dimethoxystyrol, 4-Vinylbenzoesäure, Benzylacrylat, Benzylmethacrylat, Phenylacrylat, Phenylmethacrylat, t-Butylphenylacrylat, t-Butylphenylmethacrylat, 4-Biphenylacrylat und -methacrylat, 2-Naphthylacrylat und -methacrylat sowie Mischungen aus denjenigen Monomeren, wobei diese Aufzählung nicht abschließend ist.

Weiterhin ist Bestandteil der erfinderischen Haftklebmasse, dass die Haftklebmasse einen Rückschumpf aufweist, wobei der Rückschumpf über eine Bestimmung nach Test B (Rückschumpfmessung im freien Film) mindestens 3 % beträgt. In bevorzugten Weiterentwicklungen werden Haftklebmassen eingesetzt, bei welchen der Rückschumpf mindestens 30 %, sehr bevorzugten mindestens 50 % beträgt.

Weiterhin ist Bestandteil der erfinderischen Haftklebmasse ein Zusatz einer elektrisch leitfähigen Verbindung. In einer bevorzugten Auslegung werden daher elektrisch leitfähige Füllmaterialien eingesetzt. Solche Materialien umfassen, ohne sich durch diese Aufzählung einzuschränken, Metallpartikel, Metallpulver, Metallkugeln, Metallfasern, wobei als Metalle z.B. Nickel, Gold, Silber, Eisen, Blei, Zinn, Zink, Edelstahl, Bronze und Kupfer oder Nickel Beschichtungen auf Kupferpartikeln, auf Nickelpartikeln, auf Polymerkugeln bzw. Partikeln oder Glasmikrokugeln eingesetzt werden. Weiterhin nützlich sind z.B. auch Blei/Zinn Legierungen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen, wie sie z.B. von der Fa. Sherit Gordon, Ltd. angeboten werden.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden elektrisch leitfähige Polymere zugesetzt, wie z.B. Polythiophen, substituierte Polythiophene, Polyethylenedioxythiophene, Polyanilin, substituierte Polyaniline, Polyparaphenylene, substituierte Polyparaphenylene, Polypyrrol, substituierte Polypyrrole, Polyacetylene, substituierte Polyacetylene, Polyphenylsulfide, substituierte Polyphenylsulfide, Polyfurane, substituierte Polyfurane Polyalkylfluoren, substituierte Polyalkylfluorene sowie Gemische aus den obengenannten Polymeren. Zur Verbesserung der Leitfähigkeit können sogenannte Dopants hinzugefügt werden. Hier können verschiedene Metallsalze oder Lewis-Säure oder Elektrophile eingesetzt werden. Beispiele, die keinen Anspruch auf Vollständigkeit besitzen, sind p-Toluolsulfonsäure oder Camphorsulfonsäure. Weitere elektrisch leitfähigen Polymere umfas-



sen Polyvinylbenzyltrimethylammoniumchlorid und ähnliche Verbindungen, die in US 5,061,294 zitiert wurden.

In einer weiteren bevorzugten Auslegung der Erfindung ist der Durchmesser der elektrisch leitfähigen Füllstoffe geringer als die Schichtdicke der Haftklebmasse. In einer bevorzugten Auslegung werden Dispersionen der Fa. ORMECON eingesetzt. Die zugesetzten elektrisch leitfähigen Polymere besitzen, je nach Dopant und chemischer Zusammensetzung, eine Leitfähigkeit zwischen 1 und 500 S/cm.

In einer weiteren Auslegung können als elektrisch leitfähige Materialien Kohlenstoffverbindungen, wie z.B. C-60 zugesetzt werden. Auch mit diesen Verbindungen kann durch gezielte Dotierung eine Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit erreicht werden.

Weiterhin lassen sich aber auch als elektrisch leitfähige Substanzen hygroskopische Salze einsetzen, die in US 4,973,338 beschrieben werden.

Elektrisch leitfähige Substanzen werden bis zu 50 -% Gewichtsprozent bezogen auf das Poly(meth)acrylat hinzugesetzt. In bevorzugten Auslegung beträgt der Anteil 30 Gew.-% bezogen auf das Poly(meth)acrylat. Der Anteil wird entsprechend der gewünschten zu erzielenden elektrischen Leitfähigkeit gewählt. Der Anteil sollte aber nicht eine Menge überschreiten, so dass der Haftkleber die haftklebenden Eigenschaften verliert.

Zur Weiterentwicklung können den erfinderischen Haftklebmassen Harze beigemischt sein. Als zuzusetzende klebrigmachende Harze sind ausnahmslos alle vorbekannten und in der Literatur beschriebenen Klebharze einsetzbar. Genannt seien stellvertretend die Pinen-, Inden- und Kolophoniumharze, deren disproportionierte, hydrierte, polymerisierte, veresterte Derivate und Salze, die aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffharze, Terpenharze und Terpenphenolharze sowie C5-, C9- sowie andere Kohlenwasserstoffharze. Beliebige Kombinationen dieser und weiterer Harze können eingesetzt werden, um die Eigenschaften der resultierenden Klebmasse wunschgemäß einzustellen.

Im allgemeinen lassen sich alle mit dem entsprechenden Polyacrylat kompatiblen (löslichen) Harze einsetzen, insbesondere sei verwiesen auf alle aliphatischen, aromatischen, alkylaromatischen Kohlenwasserstoffharze, Kohlenwasserstoffharze auf Basis reiner Monomere, hydrierte Kohlenwasserstoffharze, funktionelle Kohlenwasserstoffharze sowie Naturharze. Auf die Darstellung des Wissensstandes im „Handbook of Pressure Sensitive

Adhesive Technology" von Donatas Satas (van Nostrand, 1989) sei ausdrücklich hingewiesen.

Weiterhin können optional Weichmacher (Plastifizierungsmittel), weitere Füllstoffe (wie. z. B. Fasern, Ruß, Zinkoxid, Kreide, Voll- oder Hohlglaskugeln, Mikrokugeln aus anderen Materialien, Kieselsäure, Silikate), Keimbildner, Blähmittel, Compoundierungsmittel und/oder Alterungsschutzmittel, z.B. in Form von primären und sekundären Antioxidantien oder in Form von Lichtschutzmitteln zugesetzt sein.

Zusätzlich können Vernetzer und Promotoren zur Vernetzung beigemischt werden. Geeignete Vernetzer für die Elektronenstrahlvernetzung und UV-Vernetzung sind beispielsweise bi- oder multifunktionelle Acrylate, bi- oder multifunktionelle Isocyanate (auch in blockierter Form) oder bi- oder multifunktionelle Epoxide.

Zu einer optionalen Vernetzung mit UV-Licht können den Polyacrylathafklebmassen UV-absorbierende Photoinitiatoren zugesetzt werden. Nützliche Photoinitiatoren, welche sehr gut zu verwenden sind, sind Benzoinether, wie z. B. Benzoinmethylether und Benzoinisopropylether, substituierte Acetophenone, wie z. B. 2,2-Diethoxyacetophenon (erhältlich als Irgacure 651® von Fa. Ciba Geigy®), 2,2-Dimethoxy-2-phenyl-1-phenylethanon, Dimethoxyhydroxyacetophenon, substituierte  $\alpha$ -Ketole, wie z. B. 2-Methoxy-2-hydroxypropiophenon, aromatische Sulfonylchloride, wie z. B. 2-Naphthyl sulfonylchlorid, und photoaktive Oxime, wie z. B. 1-Phenyl-1,2-propandion-2-(O-ethoxycarbonyl)oxim.

Die oben erwähnten und weitere einsetzbare Photoinitiatoren und andere vom Typ Norrish I oder Norrish II können folgenden Reste enthalten: Benzophenon-, Acetophenon-, Benzil-, Benzoin-, Hydroxyalkylphenon-, Phenylcyclohexylketon-, Anthrachinon-, Trimethylbenzoylphosphinoxid-, Methylthiophenylmorpholinketon-, Aminoketon-, Azobenzoin-, Thioxanthon-, Hexarylbisimidazol-, Triazin-, oder Fluorenon, wobei jeder dieser Reste zusätzlich mit einem oder mehreren Halogenatomen und/oder einer oder mehreren Alkyloxygruppen und/oder einer oder mehreren Aminogruppen oder Hydroxygruppen substituiert sein kann. Ein repräsentativer Überblick wird von Fouassier: „Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring: Fundamentals and Applications“, Hanser-Verlag, München 1995, gegeben. Ergänzend kann Carroy et al. in „Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coatings, Inks and Paints“, Oldring (Hrsg.), 1994, SITA, London herangezogen werden.

Herstellverfahren für die erfinderischen Haftklebmassen

Zur Polymerisation werden die Monomere dermaßen gewählt, daß die resultierenden Polymere bei Raumtemperatur oder höheren Temperaturen als Haftklebmassen eingesetzt werden können, insbesondere derart, daß die resultierenden Polymere haftklebende Eigenschaften entsprechend des „Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology“ von Donatas Satas (van Nostrand, New York 1989) besitzen.

Zur Erzielung einer für Haftklebmassen bevorzugten Glasübergangstemperatur  $T_G$  der Polymere von  $T_G \leq 25^\circ\text{C}$  werden entsprechend dem vorstehend gesagten die Monomere sehr bevorzugt derart ausgesucht und die mengenmäßige Zusammensetzung der Monomermischung vorteilhaft derart gewählt, daß sich nach der **Fox**-Gleichung (G1) (vgl. T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1 (1956) 123) der gewünschte  $T_G$ -Wert für das Polymer ergibt.

$$\frac{1}{T_G} = \sum_n \frac{w_n}{T_{G,n}} \quad (\text{G1})$$

Hierin repräsentiert  $n$  die Laufzahl über die eingesetzten Monomere,  $w_n$  den Massenanteil des jeweiligen Monomers  $n$  (Gew.-%) und  $T_{G,n}$  die jeweilige Glasübergangstemperatur des Homopolymers aus den jeweiligen Monomeren  $n$  in K.

Zur Herstellung der Poly(meth)acrylathaftklebmassen werden vorteilhaft konventionelle radikalische Polymerisationen durchgeführt. Für die radikalisch verlaufenden Polymerisationen werden bevorzugt Initiatorsysteme eingesetzt, die zusätzlich weitere radikalische Initiatoren zur Polymerisation enthalten, insbesondere thermisch zerfallende radikalbildende Azo- oder Peroxo-Initiatoren. Prinzipiell eignen sich jedoch alle für Acrylate dem Fachmann geläufigen, üblichen Initiatoren. Die Produktion von C-zentrierten Radikalen ist im Houben Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Vol. E 19a, S. 60 - 147 beschrieben. Diese Methoden werden in bevorzugter Weise in Analogie angewendet.

Beispiele für Radikalquellen sind Peroxide, Hydroperoxide und Azoverbindungen, als einige nicht ausschließliche Beispiele für typische Radikalinitiatoren seien hier genannt Kaliumperoxodisulfat, Dibenzoylperoxid, Cumolhydroperoxid, Cyclohexanonperoxid, Di-*t*-butylperoxid, Azodiisosaurebutyronitril, Cyclohexylsulfonylacetylperoxid, Diisopropylpercarbonat, *t*-Butylperoktoat, Benzpinacol. In einer sehr bevorzugten Auslegung wird als

radikalischer Initiator 1,1'-Azo-bis-(cyclohexancarbonsäurenitril) (Vazo 88™ der Fa. DuPont) oder Azodisobutyronitril (AIBN) verwendet.

Die elektrisch-leitfähigen Materialien können den Monomeren vor der Polymerisation und/oder nach Beendigung der Polymerisation beigemischt werden.

Die mittleren Molekulargewichte  $M_w$  der bei der radikalischen Polymerisation entstehenden Haftklebemassen werden sehr bevorzugt derart gewählt, daß sie in einem Bereich von 200.000 bis 4.000.000 g/mol liegen; speziell für die weitere Verwendung als elektrisch-leitfähiger Schmelzhaftkleber mit Rückstellvermögen werden Haftklebemassen mit mittleren Molekulargewichten  $M_w$  von 400.000 bis 1.400.000 g/mol hergestellt. Die Bestimmung des mittleren Molekulargewichtes erfolgt über Größenausschlußchromatographie (GPC) oder Matrix-unterstützte Laser-Desorption/Ionisations-Massenspektrometrie (MALDI-MS).

Die Polymerisation kann in Substanz, in Gegenwart eines oder mehrerer organischer Lösungsmittel, in Gegenwart von Wasser oder in Gemischen aus organischen Lösungsmitteln und Wasser durchgeführt werden. Es wird dabei angestrebt, die verwendete Lösungsmittelmenge so gering wie möglich zu halten. Geeignete organische Lösungsmittel sind reine Alkane (z.B. Hexan, Heptan, Octan, Isooctan), aromatische Kohlenwasserstoffe (z.B. Benzol, Toluol, Xylol), Ester (z.B. Essigsäureethylester, Essigsäurepropyl-, -butyl- oder -hexylester), halogenierte Kohlenwasserstoffe (z.B. Chlorbenzol), Alkanole (z.B. Methanol, Ethanol, Ethylenglycol, Ethylenglycolmonomethylether) und Ether (z.B. Diethylether, Dibutylether) oder Gemische davon. Die wäßrigen Polymerisationsreaktionen können mit einem mit Wasser mischbaren oder hydrophilen Colösungsmittel versetzt werden, um zu gewährleisten, daß das Reaktionsgemisch während des Monomerumsatzes in Form einer homogenen Phase vorliegt. Vorteilhaft verwendbare Colösungsmittel für die vorliegende Erfindung werden gewählt aus der folgenden Gruppe, bestehend aus aliphatischen Alkoholen, Glycolen, Ethern, Glycolethern, Pyrrolidinen, N-Alkylpyrrolidinonen, N-Alkylpyrrolidonen, Polyethylenglycolen, Polypropylenglycolen, Amiden, Carbonsäuren und Salzen davon, Estern, Organosulfiden, Sulfoxiden, Sulfonen, Alkoholderivaten, Hydroxyetherderivaten, Aminoalkoholen, Ketonen und dergleichen, sowie Derivaten und Gemischen davon.

Die Polymerisationszeit beträgt – je nach Umsatz und Temperatur – zwischen 2 und 72 Stunden. Je höher die Reaktionstemperatur gewählt werden kann, das heißt, je höher die thermische Stabilität des Reaktionsgemisches ist, desto geringer kann die Reaktionsdauer gewählt werden.

5

Zur Initiierung der Polymerisation ist für die thermisch zerfallenden Initiatoren der Eintrag von Wärme essentiell. Die Polymerisation kann für die thermisch zerfallenden Initiatoren durch Erwärmen auf 50 bis 160 °C, je nach Initiatortyp, initiiert werden.

10 Für die Herstellung kann es auch von Vorteil sein, die Acrylathafklebmassen in Substanz zu polymerisieren. Hier eignet sich insbesondere die Präpolymerisationstechnik einzusetzen. Die Polymerisation wird mit UV-Licht initiiert, aber nur zu einem geringen Umsatz ca. 10 - 30 % geführt. Anschließend kann dieser Polymersirup z.B. in Folien eingeschweisst werden (im einfachsten Fall Eiswürfel) und dann in Wasser zu hohem  
15 Umsatz durchpolymerisiert werden. Diese Pellets lassen sich dann als Acrylatschmelzkleber einsetzen, wobei für den Aufschmelzvorgang besonders bevorzugt Folienmaterialien eingesetzt werden, die mit dem Polyacrylat kompatibel sind. Auch für diese Präparationsmethode lassen sich die thermisch-leitfähigen Materialzusätze vor oder nach der Polymerisation zusetzen.

20

Ein anderes vorteilhaftes Herstellungsverfahren für die Poly(meth)acrylathafklebmassen ist die anionische Polymerisation. Hier werden als Reaktionsmedium bevorzugt inerte Lösungsmittel verwendet, wie z.B. aliphatische und cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, oder auch aromatische Kohlenwasserstoffe.

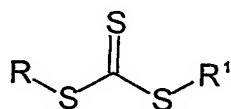
25

Das lebende Polymer wird in diesem Fall im allgemeinen durch die Struktur  $P_L(A)-Me$  repräsentiert, wobei Me ein Metall der Gruppe I, wie z.B. Lithium, Natrium oder Kalium, und  $P_L(A)$  ein wachsendes Polymer aus den Acrylatmonomeren ist. Die Molmasse des herzustellenden Polymers wird durch das Verhältnis von Initiatorkonzentration zu Monomerkonzentration kontrolliert. Als geeignete Polymerisationsinitiatoren eignen sich z. B.  
30 n-Propyllithium, n-Butyllithium, sec-Butyllithium, 2-Naphthyllithium, Cyclohexyllithium oder Octyllithium, wobei diese Aufzählung nicht den Anspruch auf Vollständigkeit besitzt. Ferner sind Initiatoren auf Basis von Samarium-Komplexen zur Polymerisation von Acrylaten bekannt (Macromolecules, 1995, 28, 7886) und hier einsetzbar.

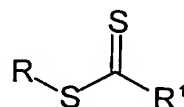
35

Weiterhin lassen sich auch difunktionelle Initiatoren einsetzen, wie beispielsweise 1,1,4,4-Tetraphenyl-1,4-dilithiobutan oder 1,1,4,4-Tetraphenyl-1,4-dilithioisobutan. Coinitiatoren lassen sich ebenfalls einsetzen. Geeignete Coinitiatoren sind unter anderem Lithiumhalogenide, Alkalimetallalkoxide oder Alkylaluminium-Verbindungen. In einer sehr bevorzugten Version sind die Liganden und Coinitiatoren so gewählt, daß Acrylatmonomere, wie z.B. n-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat, direkt polymerisiert werden können und nicht im Polymer durch eine Umesterung mit dem entsprechenden Alkohol generiert werden müssen.

- 10 Zur Herstellung von Polyacrylathafklebmassen mit einer engen Molekulargewichtsverteilung eignen sich auch kontrollierte radikalische Polymerisationsmethoden. Zur Polymerisation wird dann bevorzugt ein Kontrollreagenz der allgemeinen Formel eingesetzt:



(I)



(II)

worin R und R<sup>1</sup> unabhängig voneinander gewählt oder gleich sind

- 20 - verzweigte und unverzweigte C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkylreste; C<sub>3</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkenylreste; C<sub>3</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkynylreste;
- C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkoxyreste
- durch zumindest eine OH-Gruppe oder ein Halogenatom oder einen Silylether substituierte C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkylreste; C<sub>3</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkenylreste; C<sub>3</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkynylreste;
- 25 - C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-Hetero-Alkylreste mit mindestens einem O-Atom und/oder einer NR\*-Gruppe in der Kohlenstoffkette, wobei R\* ein beliebiger (insbesondere organischer) Rest sein kann,
- mit zumindest einer Estergruppe, Aminogruppe, Carbonatgruppe, Cyanogruppe, Isocyanogruppe und/oder Epoxidgruppe und/oder mit Schwefel substituierte C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylreste, C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>-Alkenylreste, C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>-Alkynylreste;
- 30 - C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkylreste
- C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Aryl- oder Benzylreste
- Wasserstoff

35 darstellen.

Kontrollreagenzien des Typs (I) bestehen bevorzugt aus folgenden weiter eingeschränkten Verbindungen:

Halogenatome sind hierbei bevorzugt F, Cl, Br oder I, mehr bevorzugt Cl und Br. Als Alkyl-, Alkenyl- und Alkinyreste in den verschiedenen Substituenten eignen sich hervorragend sowohl lineare als auch verzweigte Ketten.

Beispiele für Alkylreste, welche 1 bis 18 Kohlenstoffatome enthalten, sind Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, t-Butyl, Pentyl, 2-Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, t-Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Hexadecyl und Octadecyl.

Beispiele für Alkenylreste mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen sind Propenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, Isobutenyl, n-2,4-Pentadienyl, 3-Methyl-2-butenyl, n-2-Octenyl, n-2-Dodecenyl, Isododecenyl und Oleyl.

Beispiele für Alkinyl mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen sind Propinyl, 2-Butinyl, 3-Butinyl, n-2-Octinyl und n-2-Octadecinyl.

Beispiele für Hydroxy-substituierte Alkylreste sind Hydroxypropyl, Hydroxybutyl oder Hydroxyhexyl.

Beispiele für Halogen-substituierte Alkylreste sind Dichlorobutyl, Monobromobutyl oder Trichlorohexyl.

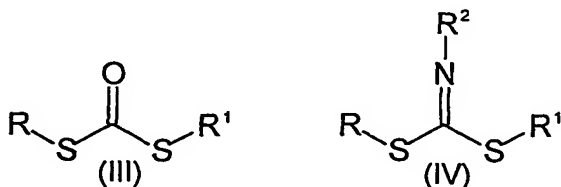
Ein geeigneter C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-Hetero-Alkylrest mit mindestens einem O-Atom in der Kohlenstoffkette ist beispielsweise -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>.

Als C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkylreste dienen beispielsweise Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Trimethylcyclohexyl.

Als C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Arylreste dienen beispielsweise Phenyl, Naphthyl, Benzyl, 4-tert.-Butylbenzyl- oder weitere substituierte Phenyl, wie z.B. Ethyl, Toluol, Xylol, Mesitylen, Isopropylbenzol, Dichlorobenzol oder Bromtoluol.

Die vorstehenden Auflistungen dienen nur als Beispiele für die jeweiligen Verbindungsgruppen und besitzen keinen Anspruch auf Vollständigkeit.

Weiterhin sind auch Verbindungen der folgenden Typen als Kontrollreagenzien einsetzbar

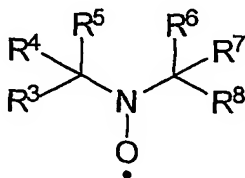


- 15 -

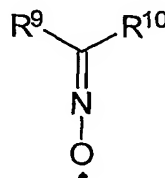
wobei  $R^2$  ebenfalls unabhängig von  $R$  und  $R^1$  aus der oben aufgeführten Gruppe für diese Reste gewählt werden kann.

Beim konventionellen 'RAFT-Prozeß' wird zumeist nur bis zu geringen Umsätzen polymerisiert (WO 98/01478 A1), um möglichst enge Molekulargewichtsverteilungen zu realisieren. Durch die geringen Umsätze lassen sich diese Polymere aber nicht als Haftklebmassen und insbesondere nicht als Schmelzhaftkleber einsetzen, da der hohe Anteil an Restmonomeren die klebtechnischen Eigenschaften negativ beeinflusst, die Restmonomere im Aufkonzentrationsprozeß das Lösemittelrecyclat verunreinigen und die entsprechenden Selbstklebebänder ein sehr hohes Ausgasungsverhalten zeigen würden. Um diesen Nachteil niedriger Umsätze zu umgehen, wird in einer besonders bevorzugten Vorgehensweise die Polymerisation mehrfach initiiert.

Als weitere kontrollierte radikalische Polymerisationsmethode können Nitroxid-gesteuerte Polymerisationen durchgeführt werden. Zur Radikalstabilisierung werden in günstiger Vorgehensweise Nitroxide des Typs (Va) oder (Vb) eingesetzt:



(Va)



(Vb)

wobei  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$  unabhängig voneinander folgende Verbindungen oder Atome bedeuten:

- i) Halogenide, wie z.B. Chlor, Brom oder Iod
- ii) lineare, verzweigte, cyclische und heterocyclische Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, die gesättigt, ungesättigt oder aromatisch sein können,
- iii) Ester  $-\text{COOR}^{11}$ , Alkoxide  $-\text{OR}^{12}$  und/oder Phosphonate  $-\text{PO}(\text{OR}^{13})_2$ ,  
wobei  $R^{11}$ ,  $R^{12}$  oder  $R^{13}$  für Reste aus der Gruppe ii) stehen.

Verbindungen der (Va) oder (Vb) können auch an Polymerketten jeglicher Art gebunden sein (vorrangig in dem Sinne, daß zumindest einer der oben genannten Reste eine der-



artige Polymerkette darstellt) und somit zum Aufbau von Polyacrylathafklebemassen genutzt werden.

Mehr bevorzugt werden kontrollierte Regler für die Polymerisation von Verbindungen des Typs:

- 5 • 2,2,5,5-Tetramethyl-1-pyrrolidinyloxy (PROXYL), 3-Carbamoyl-PROXYL, 2,2-dimethyl-4,5-cyclohexyl-PROXYL, 3-oxo-PROXYL, 3-Hydroxyimine-PROXYL, 3-Aminomethyl-PROXYL, 3-Methoxy-PROXYL, 3-t-Butyl-PROXYL, 3,4-Di-t-butyl-PROXYL
- 2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy pyrrolidinyloxy (TEMPO), 4-Benzoyloxy-TEMPO, 10 4-Methoxy-TEMPO, 4-Chloro-TEMPO, 4-Hydroxy-TEMPO, 4-Oxo-TEMPO, 4-Amino-TEMPO, 2,2,6,6,-Tetraethyl-1-piperidinyloxy, 2,2,6-Trimethyl-6-ethyl-1-piperidinyloxy
- N-tert.-Butyl-1-phenyl-2-methyl propyl Nitroxid
- N-tert.-Butyl-1-(2-naphtyl)-2-methyl propyl Nitroxid
- 15 • N-tert.-Butyl-1-diethylphosphono-2,2-dimethyl propyl Nitroxid
- N-tert.-Butyl-1-dibenzylphosphono-2,2-dimethyl propyl Nitroxid
- N-(1-Phenyl-2-methyl propyl)-1-diethylphosphono-1-methyl ethyl Nitroxid
- Di-t-Butylnitroxid
- Diphenylnitroxid
- 20 • t-Butyl-t-amyl Nitroxid

Eine Reihe weiterer Polymerisationsmethoden, nach denen die Haftklebemassen in alternativer Vorgehensweise hergestellt werden können, lassen sich aus dem Stand der Technik wählen:

- 25 US 4,581,429 A offenbart ein kontrolliert radikalisches Polymerisationsverfahren, das als Initiator eine Verbindung der Formel  $R'R''N-O-Y$  anwendet, worin Y eine freie radikalische Spezies ist, die ungesättigte Monomere polymerisieren kann. Die Reaktionen weisen aber im allgemeinen geringe Umsätze auf. Besonders problematisch ist die Polymerisation von Acrylaten, die nur zu sehr geringen Ausbeuten und Molmassen abläuft. WO
- 30 98/13392 A1 beschreibt offenkettige Alkoxyaminverbindungen, die ein symmetrisches Substitutionsmuster aufweisen. EP 735 052 A1 offenbart ein Verfahren zur Herstellung thermoplastischer Elastomere mit engen Molmassenverteilungen. WO 96/24620 A1 beschreibt ein Polymerisationsverfahren, bei dem sehr spezielle Radikalverbindungen wie z. B. phosphorhaltige Nitroxide, die auf Imidazolidin basieren, eingesetzt werden. WO

98/44008 A1 offenbart spezielle Nitroxyle, die auf Morpholinen, Piperazinonen und Piperazindionen basieren. DE 199 49 352 A1 beschreibt heterozyklische Alkoxyamine als Regulatoren in kontrolliert radikalischen Polymerisationen. Entsprechende Weiterentwicklungen der Alkoxyamine bzw. der korrespondierenden freien Nitroxide verbessern  
5 die Effizienz zur Herstellung von Polyacrylaten (Hawker, Beitrag zur Hauptversammlung der American Chemical Society, Frühjahr 1997; Husemann, Beitrag zum IUPAC World-Polymer Meeting 1998, Gold Coast).

Als weitere kontrollierte Polymerisationsmethode läßt sich in vorteilhafter Weise zur  
10 Synthese der Polyacrylathafklebemassen die Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) einsetzen, wobei als Initiator bevorzugt monofunktionelle oder difunktionelle sekundäre oder tertiäre Halogenide und zur Abstraktion des(r) Halogenids(e) Cu-, Ni-, Fe-, Pd-, Pt-, Ru-, Os-, Rh-, Co-, Ir-, Ag- oder Au-Komplexe (EP 0 824 111 A1; EP 826 698 A1; EP 824 110 A1; EP 841 346 A1; EP 850 957 A1) eingesetzt werden. Die unter-  
15 schiedlichen Möglichkeiten der ATRP sind ferner in den Schriften US 5,945,491 A, US 5,854,364 A und US 5,789,487 A beschrieben.

#### 20 Orientierung, Beschichtungsverfahren, Ausrüstung des Trägermaterials mit der elektrisch-leitfähigen Haftklebemasse

Zur Herstellung von orientierten Haftklebemassen werden die oben beschriebenen Polymere bevorzugt als Hotmelt-Systeme (also aus der Schmelze) beschichtet. Für das Herstellungsverfahren kann es daher erforderlich sein, das Lösemittel von der Haftklebe-  
25 masse zu entfernen. Hier können im Prinzip alle dem Fachmann bekannten Verfahren eingesetzt werden. Ein sehr bevorzugtes Verfahren ist die Aufkonzentration über einen Ein- oder Doppelschneckenextruder. Der Doppelschneckenextruder kann gleich- oder gegenläufig betrieben werden. Das Lösemittel oder Wasser wird bevorzugt über mehrere Vakuumstufen abdestilliert. Zudem wird je nach Destillationstemperatur des Lösemittels  
30 gegengeheizt. Die Restlösemittelanteile betragen bevorzugt < 1 %, mehr bevorzugt < 0,5 % und sehr bevorzugt < 0,2 %. Der Hotmelt wird aus der Schmelze weiterverarbeitet.

Die Orientierung innerhalb der Haftklebemasse wird während des Beschichtens durch das Beschichtungsverfahren erzeugt. Zur Beschichtung als Hotmelt und somit auch zur

- Orientierung können unterschiedliche Beschichtungsverfahren herangezogen werden. In einer Ausführung werden die elektrisch-leitfähigen Haftklebemassen über ein Walzenbeschichtungsverfahren beschichtet und die Orientierung über Recken erzeugt. Unterschiedliche Walzenbeschichtungsverfahren sind im „Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology“ von Donatas Satas (van Nostrand, New York 1989) beschrieben.
- 5 In einer weiteren Ausführung wird die Orientierung durch Beschichtung über eine Schmelzdüse erreicht. Hier kann zwischen dem Kontakt und dem kontaktlosen Verfahren unterschieden werden. Die Orientierung der elektrisch-leitfähigen Haftklebemasse kann hier zum einen durch das Düsendesign innerhalb der Beschichtungsdüse erzeugt werden
- 10 oder wiederum durch einen Reckprozess nach dem Düsenaustritt. Die Orientierung ist frei einstellbar. Das Reckverhältnis kann z.B. durch die Breite des Düsenpaltes gesteuert werden. Eine Reckung tritt immer dann auf, wenn die Schichtdicke des Haftklebefilms auf dem zu beschichtenden Trägermaterial geringer ist als die Breite des Düsenpaltes .
- 15 In einem weiteren bevorzugten Verfahren wird die Orientierung durch die Extrusionsbeschichtung erzielt. Die Extrusionsbeschichtung wird bevorzugt mit einer Extrusionsdüse vorgenommen. Die verwendeten Extrusionsdüsen können vorteilhaft aus einer der drei folgenden Kategorien stammen: T-Düse, Fischeschwanz-Düse und Bügel-Düse. Die einzelnen Typen unterscheiden sich durch die Gestalt ihres Fließkanals. Durch die Form
- 20 der Extrusionsdüse kann ebenfalls eine Orientierung innerhalb des Schmelzhaftklebers erzeugt werden. Weiterhin kann hier - in Analogie zur Schmelzdüsenbeschichtung - ebenfalls eine Orientierung nach dem Düsenaustritt durch Reckung des Haftklebebandfilmes erzielt werden.
- 25 Zur Herstellung von orientierten (Meth)Acrylathaftklebemassen wird besonders bevorzugt mit einer Bügeldüse auf einen Träger beschichtet, und zwar derart, daß durch eine Relativbewegung von Düse zu Träger eine Polymerschicht auf dem Träger entsteht.
- Die Zeitdauer zwischen der Beschichtung und der Vernetzung ist in günstiger Weise gering. In einer bevorzugten Vorgehensweise wird nach weniger als 60 Minuten vernetzt,
- 30 in einer mehr bevorzugten Vorgehensweise nach weniger 3 Minuten, in einer äußerst bevorzugten Vorgehensweise im in-line Verfahren nach weniger als 5 Sekunden.

Bei dem mit elektrisch-leitfähiger Haftklebemasse ausgerüsteten Trägermaterial kann es sich um ein ein- oder doppelseitiges Klebeband handeln.

In einer sehr bevorzugten Ausführung werden Transfer-Tapes hergestellt. Als Trägermaterial eignen sich z.B. alle silikonisierten oder fluorierten Folien mit einer Releasewirkung. Als Folienmaterialien seien hier nur beispielhaft BOPP, MOPP, PET, PVC, PUR, PE, PE/EVA, EPDM, PP und PE genannt. Weiterhin lassen sich für Transfertapes auch  
5 Trennpapiere (Glassine Papiere, Kraft Papiere, polyolefinisch beschichtete Papiere) einsetzen.

Für den Fall, dass das Trägermaterial in der Haftklebemasse verbleibt (z.B. in Form einer Trägerfolie), wird bevorzugt ein Trägermaterial eingesetzt, welches ebenfalls eine hohe  
10 hohe elektrische Leitfähigkeit besitzt. Für diesen Fall können z.B. Metall oder metallisierte Folien oder Metall-dotierte Folien eingesetzt werden.

Besonders bevorzugte Folien bestehen, ohne dass diese Aufzählung Anspruch auf Vollständigkeit hat, aus Aluminium, Kupfer, Edelstahl, oder Metalllegierungen. In einer anderen Auslegung wird ein polymeres Trägermaterial, wie z.B. PE, PP, Polyimid, PET, PVC,  
15 PUR oder Nylon gewählt und mit einer Metallschicht ein- oder zweiseitig versehen. Als Metalle lassen sich z.B. Aluminium, Chrom, Nickel, Kupfer, Nickellegierungen, Kupferlegierungen, Silber, Gold oder Mischungen aus diesen einsetzen. In einer bevorzugten Technik werden diese Metalle durch die Sputtering Technik auf die Folien aufgebracht mit sehr geringen Schichtdicken.

20 Weiterhin lassen sich aber auch metallisierte Gewebe als Trägermaterial einsetzen. Beispiele hierfür sind z.B. in US 5,939,190 genannt.

Die besten Orientierungs-Effekte werden durch das Ablegen auf einer kalten Oberfläche erzielt. Daher sollte das Trägermaterial durch eine Walze während der Beschichtung  
25 direkt gekühlt werden. Die Kühlung der Walze kann durch einen Flüssigkeitsfilm/Kontaktfilm von außen oder von innen oder durch ein kühlendes Gas erfolgen. Das kühlende Gas kann ebenfalls dazu eingesetzt werden, um die aus der Beschichtungsdüse austretende Haftklebemasse abzukühlen. In einer bevorzugten Vorgehensweise  
30 wird die Walze mit einem Kontaktmedium benetzt, welches sich dann zwischen der Walze und dem Trägermaterial befindet. Bevorzugte Ausführungsformen für die Umsetzung einer solchen Technik werden weiter unten beschrieben.

Für dieses Verfahren kann sowohl eine Schmelzdüse als auch eine Extrusionsdüse eingesetzt werden. In einer sehr bevorzugten Vorgehensweise wird die Walze auf Raum-

temperatur, in einer äußerst bevorzugten Vorgehensweise auf Temperaturen unterhalb 10 °C abgekühlt. Die Walze sollte mit rotieren.

5 In einer weiteren Vorgehensweise dieses Herstellverfahrens wird die Walze zudem zur Vernetzung der orientierten Haftklebemasse genutzt.

10 Zur UV-Vernetzung wird mittels kurzwelliger ultravioletter Bestrahlung in einem Wellenlängenbereich von 200 bis 400 nm, je nach verwendetem UV-Photoinitiator, bestrahlt, insbesondere unter Verwendung von Quecksilber-Hochdruck- oder -Mitteldruck-Lampen bei einer Leistung von 80 bis 240 W/cm. Die Bestrahlungsintensität wird der jeweiligen Quantenausbeute des UV-Photoinitiators, dem einzustellenden Vernetzungsgrad und dem Maße der Orientierung angepasst.

15 Weiterhin ist es möglich, die elektrischleitfähigen und orientierten Haftklebemassen mit Elektronenstrahlen zu vernetzen. Typische Bestrahlungsvorrichtungen, die zum Einsatz kommen können, sind Linearkathodensysteme, Scannersysteme bzw. Segmentkathodensysteme, sofern es sich um Elektronenstrahlbeschleuniger handelt. Eine ausführliche Beschreibung des Stands der Technik und die wichtigsten Verfahrensparameter findet man bei Skelhorne, Electron Beam Processing, in Chemistry and Technology of UV and  
20 EB formulation for Coatings, Inks and Paints, Vol. 1, 1991, SITA, London. Die typischen Beschleunigungsspannungen liegen im Bereich zwischen 50 kV und 500 kV, vorzugsweise 80 kV und 300 kV. Die angewandten Streudosen bewegen sich zwischen 5 bis 150 kGy, insbesondere zwischen 20 und 100 kGy.

25 Es können auch beide Vernetzungsverfahren angewendet werden oder andere Verfahren, die hochenergetische Bestrahlung ermöglichen.

30 In einem weiteren bevorzugten Herstellverfahren werden die elektrischleitfähigen und orientierten Haftklebemassen auf eine mit einem Kontaktmedium versehene Walze beschichtet. Durch das Kontaktmedium kann wiederum die Haftklebemasse sehr schnell abgekühlt werden. Vorteilhaft wird dann später auf das Trägermaterial kaschiert.

Weiterhin kann als Kontaktmedium auch ein Material verwendet werden, welches in der Lage ist, einen Kontakt zwischen der Haftklebemasse und der Walzenoberfläche herzustellen, insbesondere ein Material, welches die Hohlräume zwischen Trägermaterial und Walzenoberfläche (beispielsweise Unebenheiten in der Walzenoberfläche, Blasen) aus-  
35 füllt. Zur Umsetzung dieser Technik wird eine rotierende Kühlwalze mit einem Kontakt-

medium beschichtet. Als Kontaktmedium wird in einer bevorzugten Vorgehensweise eine Flüssigkeit gewählt, wie z.B. Wasser.

Für Wasser als Kontaktmedium bieten sich als Zusätze beispielsweise Alkylalkohole wie Ethanol, Propanol, Butanol, Hexanol an, ohne sich durch diese Beispiele in der Auswahl der Alkohole einschränken zu wollen. Weiterhin sehr vorteilhaft sind insbesondere länger-kettige Alkohole, Polyglykole, Ketone, Amine, Carboxylate, Sulfonate und dergleichen. Viele dieser Verbindungen senken die Oberflächenspannung oder erhöhen die Leitfähigkeit.

Eine Absenkung der Oberflächenspannung kann auch durch den Zusatz geringer Mengen an nichtionischen und/oder anionischen und/oder kationischen Tensiden zu dem Kontaktmedium erreicht werden. Im einfachsten Fall lassen sich hierzu kommerzielle Spülmittel oder Seifenlösungen verwenden, bevorzugt in einer Konzentration von einigen g/l in Wasser als Kontaktmedium. Besonders geeignet sind spezielle Tenside, welche auch bei geringer Konzentration eingesetzt werden können. Hierfür seien beispielsweise Sulfoniumtenside (z.B.  $\beta$ -Di(hydroxyalkyl)sulfoniumsalz), weiterhin beispielsweise ethoxylierte Nonylphenylsulfonsäureammoniumsalze oder Blockcopolymere, insbesondere Diblöcke. Hier sei insbesondere verwiesen auf den Stand der Technik unter „surfactants“ in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition, 2000 Electronic Release, Wiley-VCH, Weinheim 2000.

Als Kontaktmedien können die vorgenannten Flüssigkeiten auch ohne den Zusatz von Wasser jeweils für sich oder in Kombination miteinander eingesetzt werden.

Zur Verbesserung der Eigenschaften des Kontaktmediums (beispielsweise zur Erhöhung der Scherresistenz, Verringerung der Übertragung von Tensiden oder dergleichen auf die Lineroberfläche und damit verbesserte Reinigungsmöglichkeiten des Endproduktes) können dem Kontaktmedium und/oder den eingesetzten Zusatzstoffen weiterhin vorteilhaft Salze, Gele und ähnliche viskositätssteigernde Additive zugesetzt werden.

Des weiteren kann die Walze makroskopisch glatt oder eine gering strukturierte Oberfläche aufweisen. Es hat sich bewährt, wenn sie eine Oberflächenstruktur besitzt, insbesondere eine Aufrauhung der Oberfläche. Die Benetzung durch das Kontaktmedium kann dadurch verbessert werden.

Besonders gut läuft das Beschichtungsverfahren ab, wenn die Walze temperierbar ist, bevorzugt in einem Bereich von  $-30^{\circ}\text{C}$  bis  $200^{\circ}\text{C}$ , ganz besonders bevorzugt von  $5^{\circ}\text{C}$  bis  $25^{\circ}\text{C}$ .

Das Kontaktmedium wird bevorzugt auf die Walze aufgetragen werden. Dabei kann eine  
5 zweite Walze, welche das Kontaktmedium aufnimmt, zum kontinuierlichen Benetzen der Beschichtungswalze verwendet werden. Es ist aber auch möglich, daß es berührungslos aufgebracht wird, zum Beispiel durch Aufsprühen.

10 Für die Variante des Herstellverfahrens, indem die Walze gleichzeitig zur Verwendung z.B. mit Elektronenstrahlen eingesetzt wird, wird gewöhnlich eine geerdete Metallwalze, die die auftreffenden Elektronen und die dabei entstehende Röntgenstrahlung absorbiert eingesetzt.

15 Zur Verhinderung der Korrosion ist die Walze gewöhnlich mit einer Schutzschicht überzogen. Diese wird bevorzugt so ausgewählt, daß sie von dem Kontaktmedium gut benetzt wird. Im allgemeinen ist die Oberfläche leitfähig. Es kann aber auch günstiger sein, sie mit einer oder mehreren Schichten aus isolierendem oder halbleitendem Material zu beschichten.

20 Für den Fall einer Flüssigkeit als Kontaktmedium kann man in hervorragender Weise vorgehen, wenn eine zweite Walze, vorteilhaft mit einer benetzbaren oder saugfähigen Oberfläche, durch ein Bad mit dem Kontaktmedium läuft, dabei mit dem Kontaktmedium benetzt oder getränkt wird und durch Berührung mit der Walze einen Film dieses Kontaktmediums aufträgt bzw. aufstreicht.

25 In einer bevorzugten Vorgehensweise wird die Haftklebmasse direkt auf der mit dem Kontaktmedium versehenen Walze beschichtet und vernetzt. Hierfür können wiederum die beschriebenen Methoden und Anlagen zur UV-Vernetzung und ES-Vernetzung eingesetzt werden. Nach der Vernetzung wird dann die elektrisch leitfähige und orientierte  
30 Haftklebmasse auf ein Trägermaterial übertragen. Es können die bereits zitierten Trägermaterialien eingesetzt werden.

Die Ausprägung der Orientierung innerhalb der elektrisch leitfähigen Haftklebmassen ist vom Beschichtungsverfahren abhängig. Die Orientierung kann z.B. durch die Düsen- und

Beschichtungstemperatur sowie durch das Molekulargewicht des Polymers gesteuert werden.

Der Grad der Orientierung ist durch die Düsenpaltbreite frei einstellbar. Je dicker der Haftklebemassenfilm ist, der aus der Beschichtungsdüse herausgedrückt wird, desto stärker kann die Klebmasse auf einen dünneren Haftklebemassenfilm auf dem Trägermaterial gereckt werden. Dieser Reckungsvorgang kann neben der frei einstellbaren Düsenbreite auch durch die Bahngeschwindigkeit des abnehmenden Trägermaterials frei eingestellt werden.

Die Messung der Orientierung der Klebmasse kann weiterhin mit einem Polarimeter, mit Infrarot-Dichroismus oder mit Röntgenstreuung erfolgen. Es ist bekannt, daß die Orientierung in Acrylathaftklebemassen im unvernetzten Zustand in vielen Fällen lediglich einige Tage erhalten bleibt. Das System relaxiert in der Ruhe- oder Lagerungszeit und verliert seine Vorzugsrichtung. Durch die Vernetzung nach der Beschichtung kann dieser Effekt bedeutend verstärkt werden. Die Relaxierung der orientierten Polymerketten konvergiert gegen Null, und die orientierten Haftklebemassen können ohne Verlust ihrer Vorzugsrichtung über einen sehr großen Zeitraum gelagert werden.

In einer bevorzugten Methode wird das Maß der Orientierung durch die Messung des Rückschrumpfes im freien Film (s. Test B) ermittelt.

Neben den beschriebenen Verfahren kann die Orientierung auch nach der Beschichtung erzeugt werden. Hier wird dann bevorzugt ein dehnbares Trägermaterial eingesetzt, wobei dann die Haftklebmasse bei Ausdehnung mit gereckt wird. Für diesen Fall lassen sich auch konventionell aus Lösung oder Wasser beschichtete Haftklebemassen einsetzen. In einer bevorzugten Vorgehensweise wird dann diese gereckte Haftklebmasse wiederum mit actinischer Strahlung vernetzt.

### Verwendung

Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung der elektrischleitfähigen und orientierten Haftklebemassen zur Verklebung von Bauteilen in der Elektrik- und Elektronikindustrie. In einer bevorzugten Ausführungsform werden die erfinderischen Haftklebemassen als



Transfer-Tapes eingesetzt. In diesem Fall wird zur Verklebung von elektrisch leitfähigen Substanzen das Trennpapier entfernt. Werden parallel sehr engliegende Leiterbahnen verklebt, so wird die Verklebungsrichtung dermaßen gewählt, dass die erfinderische elektrischleitfähige Haftklebemasse ein Rückstellvermögen in Richtung nächster paralleler Leiterbahn besitzt. Auf diesem Weg können Kurzschlüsse vermieden werden, da die Haftklebemasse gegenüber konventionellen elektrisch leitfähigen Haftklebemassen nicht in diese Richtung ausfließt.

Ein weiterer Vorteil sind elektrisch leitfähige haftklebrige Stanzlinge, die sich besonders leicht herstellen lassen und auch während der Verklebung sehr Dimensionsstabil sind und somit sehr effektiv zur Verklebung sehr kleiner elektrischer Teile geeignet sind.

Ein weitere Vorteil der elektrisch leitfähigen und orientierten Haftklebemassen liegt in der Reversibilität. Durch die Orientierung lassen sich die erfinderischen Haftklebemassen in der orientierten Richtung strecken, was wiederum zu einer Abnahme der Klebkraft und des Tacks führt. Über diesen Weg lassen sich mit der erfinderischen Haftklebemasse verklebte elektrischleitfähige Substanzen wieder voneinander trennen.

In einer weiteren Ausführungsform besitzt die erfinderische Haftklebemasse anisotrope elektrischleitfähige Eigenschaften. Durch die Orientierung der Polymerketten werden die elektrisch leitfähigen Füllmaterialien in einer Vorzugsrichtung auseinandergezogen und verlieren den Kontakt zueinander. Durch diesen Vorgang wird die elektrische Leitfähigkeit in der Orientierungsrichtung herabgesetzt, so dass die Haftklebemassen und somit auch die korrespondierenden Haftklebebänder ebenfalls anisotrope elektrische Leitfähigkeiten aufweisen.

## Beispiele

Die Erfindung wird im folgenden ohne Beschränkung der Allgemeinheit durch Beispiele und Experimente näher erläutert.

Zur Untersuchung der Proben wurden folgende Testmethoden angewendet:

### Gelpermeationschromatographie GPC (Test A)

Die Bestimmung des mittleren Molekulargewichtes  $M_w$  und der Polydispersität PD erfolgte über die Gelpermeationschromatographie. Als Eluent wurde THF mit 0,1 Vol.-% Trifluoressigsäure eingesetzt. Die Messung erfolgte bei 25 °C. Als Vorsäule wurde PSS-SDV, 5  $\mu$ ,  $10^3$  Å, ID 8,0 mm x 50 mm verwendet. Zur Auftrennung wurden die Säulen

PSS-SDV, 5  $\mu$ , 10<sup>3</sup> sowie 10<sup>5</sup> und 10<sup>6</sup> mit jeweils ID 8,0 mm x 300 mm eingesetzt. Die Probenkonzentration betrug 4 g/l, die Durchflußmenge 1,0 ml pro Minute. Es wurde gegen PMMA-Standards gemessen.

5 Messung des Rückschrumpfes (Test B)

Parallel zur Beschichtungsrichtung des Hotmelts wurden Streifen von mindestens 30 mm Breite und 20 cm Länge geschnitten. Bei Masseaufträgen bei 100 g/m<sup>2</sup> wurden je 4 Streifen übereinander laminiert, bei 50 g/m<sup>2</sup> 8 Streifen übereinander laminiert, um vergleichbare Schichtdicken zu erhalten. Der derart erhaltene Körper wurde dann auf exakt  
10 20 mm Breite geschnitten und an den jeweiligen Enden in einem Abstand von 15 cm mit Papierstreifen überklebt. Der auf diese Weise präparierte Prüfkörper wurde dann bei RT vertikal aufgehängt und die Änderung der Länge über die Zeit verfolgt, bis keine weitere Schrumpfung der Probe mehr festgestellt werden konnte. Die um den Endwert reduzierte Ausgangslänge wurde dann bezogen auf die Ausgangslänge als Rückschrumpf in Prozent  
15 angegeben.

Für die Messung der Orientierung nach längerer Zeit wurden die beschichteten und orientierten Haftklebmassen über einen längeren Zeitraum als Lappenmuster gelagert und anschließend analysiert.

20

Messung des Kontaktwiderstandes (Test C)

Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit erfolgt über den elektrischen Kontaktwiderstand nach der 4-Drahtmethode. Zur Untersuchung wurde gegen Aluminium und gegen Kupfer gemessen. Verklebt wurde jeweils ein 50  $\mu$ m dicker Haftklebmassenfilm gegen  
25 eine feste Kupferplatte. Die Platten wurden vor der Messung mit Sandpapier aufgeraut und mit Ethanol gereinigt. Als Folie wurde eine Kupferfolie verklebt. Die Meßfläche betrug 2.54 x 2.54 cm.

180° Klebkrafttest (Test D)

30 Ein 20 mm breiter Streifen einer auf einer Polyester oder silikonisiertem Trennpapier gecoateten Acrylathaftklebmasse wurde auf Stahlplatten aufgebracht. Es wurde – je nach Richtung und Reckung – Längs oder Quermuster auf der Stahlplatte verklebt. Der Haftklebestreifen wurde zweimal mit einem 2 kg Gewicht auf das Substrat aufgedrückt. Das Klebeband wurde anschließend sofort mit 30 mm/min und im 180° Winkel vom Substrat  
35 abgezogen. Die Stahlplatten wurden zweimal mit Aceton und einmal mit Isopropanol

gewaschen. Die Messergebnisse sind in N/cm angegeben und sind gemittelt aus drei Messungen. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur unter klimatisierten Bedingungen durchgeführt.

#### 5 **Verwendete elektrischleitfähige Materialien:**

Silber-bechichtete Nickelpartikel:

20 - 40 µm Durchmesser erhältlich von Potter Industries.

Nickelpartikel:

10 Durchmesser größer 10 µm erhältlich von Novamet, Inc.

#### Herstellung der Proben

##### 15 Polymer 1

Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller 200 L-Reaktor wurde mit 2400 g Acrylamid, 64 kg 2-Ethylhexylacrylat, 6,4 kg N-Isopropylacrylamid und 53,3 kg Aceton/Isopropanol (95:5) befüllt. Nach 45 Minuten Durchleiten mit Stickstoffgas unter Rühren wurde der Reaktor auf 58 °C hochgeheizt und 40 g 2,2'-Azobisisobutyronitril (AIBN) hinzugegeben. Anschließend wurde das äußere Heizbad auf 75 °C erwärmt und die Reaktion konstant bei dieser Außentemperatur durchgeführt. Nach 1 h Reaktionszeit wurde wiederum 40 g AIBN hinzugegeben. Nach 5 h und 10 h wurde mit jeweils 15 kg Aceton/Isopropanol (95:5) verdünnt. Nach 6 und 8 h wurden jeweils 100 g Dicyclohexylperoxydicarbonat (Perkadox 16®, Fa. Akzo Nobel) gelöst in jeweils 800 g Aceton hinzugegeben. Die Reaktion wurde nach 24 h Reaktionszeit abgebrochen und auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Bestimmung des Molekulargewichtes nach Test A ergab ein  $M_w = 754.000$  g/mol bei einer Polydispersität  $M_w/M_n = 5,3$ .

##### Polymer 2

30 Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller 200 L-Reaktor wurde mit 1200 g Acrylamid, 74 kg 2-Ethylhexylacrylat, 4,8 kg N-Isopropylacrylamid und 53,3 kg Aceton/Isopropanol (95:5) befüllt. Nach 45 Minuten Durchleiten mit Stickstoffgas unter Rühren wurde der Reaktor auf 58 °C hochgeheizt und 40 g 2,2'-Azobisisobutyronitril (AIBN) hinzugegeben. Anschließend wurde das äußere Heizbad auf 75 °C erwärmt und die  
35 Reaktion konstant bei dieser Außentemperatur durchgeführt. Nach 1 h Reaktionszeit

wurde wiederum 40 g AIBN hinzugegeben. Nach 5 h und 10 h wurde mit jeweils 15 kg Aceton/Isopropanol (95:5) verdünnt. Nach 6 und 8 h wurden jeweils 100 g Dicyclohexylperoxydicarbonat (Perkadox 16®, Fa. Akzo Nobel) gelöst in jeweils 800 g Aceton hinzugegeben. Die Reaktion wurde nach 24 h Reaktionszeit abgebrochen und auf Raumtemperatur abgekühlt.

Die Bestimmung des Molekulargewichtes nach Test A ergab ein  $M_w = 812.000 \text{ g/mol}$  bei einer Polydispersität  $M_w/M_n = 5,8$ .

**Beispiel 1:**

Polymer 1 wurde mit 20 Gew.-% Silber-beschichteten Nickelpartikeln bezogen auf den Polymeranteil abgemischt.

**Beispiel 2:**

Polymer 1 wurde mit 30 Gew.-% Silber-beschichteten Nickelpartikeln bezogen auf den Polymeranteil abgemischt.

**Beispiel 3:**

Polymer 2 wurde mit 20 Gew.-% Nickelpartikeln bezogen auf den Polymeranteil abgemischt.

**Beispiel 4:**

Polymer 2 wurde mit 30 Gew.-% Nickelpartikeln bezogen auf den Polymeranteil abgemischt.

**i) Musterherstellung zur Bestimmung des Rückschrumpfes**

Die Haftklebemassen in Lösung wurden an einem Bersdorff Aufkonzentrationsextruder mit einem Durchsatz von ca. 40 kg/h bei einer Temperatur von ca. 115 °C aufkonzentriert. Der Restlösemittelanteil belief sich nach der Aufkonzentration auf kleiner 0,5 Gew.-%. Dann wurde durch eine Bügel-Extrusionsdüse mit einem Düsenpalt von 300 µm und einer Beschichtungsbreite von 33 cm bei einer bestimmten Beschichtungstemperatur (Massetemperatur) mit einer Bahngeschwindigkeit von 10 m/min auf eine mit 1,5 g/m<sup>2</sup> Silikonbeschichtete (Polydimethylsiloxan) 12 µm PET-Folie beschichtet. Bei einem Masseauftrag von 100 g/m<sup>2</sup> (ca. 100 µm dicke Haftklebeschicht) wurde ein Reckverhältnis von 3:1, bei einem Masseauftrag von 50 g/m<sup>2</sup> (ca. 50 µm dicke Haftklebemasseschicht) wurde ein Reckverhältnis von 6:1 eingestellt.

Die silikonisierte PET-Folie wird über eine auf 5 °C abgekühlte und mitrotierende Stahlwalze geführt. Beim Auflagepunkt des Haftklebefilms auf die PET-Folie wird somit der Haftklebemassenfilm sofort heruntergekühlt. Der Masseauftrag betrug 50 oder 100 g/m<sup>2</sup>. Im In-line Verfahren wird dann nach einer Bahnstrecke von ca. 5 m das Haftklebeband mit Elektronenstrahlen vernetzt.

Für die Elektronenbestrahlung erfolgte die Vernetzung mit einem Gerät der Fa. Electron Crosslinking AB, Halmstad, Schweden. Das beschichtete Haftklebeband wurde dabei über eine standardmäßig vorhandene Kühlwalze unter dem Lenard-Fenster des Beschleunigers hindurch geführt. Dabei wurde in der Bestrahlungszone der Luftsauerstoff durch Spülen mit reinem Stickstoff verdrängt. Die Bahngeschwindigkeit betrug jeweils 10 m/min. Es wurde mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV durchstrahlt.

Zur Bestimmung des Rückschrumpfes wurde der Test B durchgeführt.

Zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit wurde der Test C durchgeführt. Die Klebkraft wurde nach Test D ermittelt.

### Resultate

In einem ersten Schritt wurden 2 Polymere mit einem mittleren Molekulargewicht  $M_w$  von ca. 800.000 g/mol hergestellt. Mit diesen Haftklebemassen wurden erfinderischen Beispiele 1 – 4 hergestellt. Als elektrisch leitfähige Materialien wurden zum einen Nickelpartikel und zum anderen Silber-beschichtete Nickelpartikel ausgewählt.

In einer ersten Untersuchung wurde der Grad der Orientierung der einzelnen Haftklebemassen ermittelt. Daher wurde im folgenden nach Testmethode B der Rückschrumpf im freien Film bestimmt. Die gemessenen Werte sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1. Übersicht ermittelte Rückschrumpfwerte im freien Film (Test B).

Beispiel	Rückschrumpf im freien Film (Test B)
1	65 %
2	70 %
3	62 %
4	69 %

Alle Beispiele in Tabelle 1 weisen ein ausgeprägtes Rückstellvermögen aus. Eine weitere Voraussetzung für die erfinderischen Haftklebmassen ist die elektrische Leitfähigkeit. Daher wurden im folgenden nach Testmethode C die elektrische Leitfähigkeit der einzelnen Beispiele bestimmt. Die ermittelten Werte sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

5

Tabelle 2: Übersicht des ermittelten elektrischen Widerstandes nach Test C

Beispiel	Elektrischer Widerstand (Test C) in $\Omega$
1	< 0.75
2	< 0.5
3	< 0.75
4	< 0.5

Alle elektrischen Widerstände wurden mit einer Schichtdicke von 50  $\mu\text{m}$  ermittelt. Die Materialien besaßen alle geringe elektrische Widerstände und somit eine hohe elektrische Leitfähigkeit. Durch Steigerung der elektrisch leitfähigen Zusätze auf 30 w-% wurde der elektrische Widerstand nochmals deutlich auf < 0.5  $\Omega$  herabgesetzt.

10

Zur Überprüfung der klebtechnischen Eigenschaften wurde zusätzlich die Klebkraft auf Stahl ermittelt. Auch für diese Messungen betrug die Schichtdicke der Haftklebmasse 50  $\mu\text{m}$ . Die gemessenen Werte sind in Tabelle 3 aufgelistet:

15

Tabelle 3: Übersicht der ermittelten Klebkräfte nach Test D

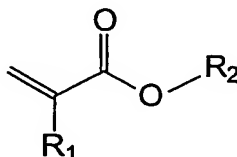
Beispiel	Klebkraft auf Stahl (Test D) in [N/cm]
1	2.9
2	2.5
3	3.2
4	2.7

Die in Tabelle 3 aufgezeigten Werte verdeutlichen, dass die Beispiele 1 – 4 haftklebrige Eigenschaften aufweisen. Durch die Mengen des Zusatzes lässt sich ebenfalls die Klebkraft steuern. Durch hohe Anteile des Füllmaterials sinkt die Klebkraft ab.

20

**Patentansprüche:**

1. Verfahren zur Herstellung eines Haftklebeartikels, welcher wenigstens eine Schicht aus einer elektrisch leitfähigen Haftklebemasse aufweist, dadurch gekennzeichnet, dass in einem Beschichtungsverfahren durch Dehnen, Recken oder Stauchen eine wenigstens bezüglich einer Eigenschaft anisotrope Schicht aus der elektrisch leitfähigen Haftklebemasse erzeugt wird, die in wenigstens einer Richtung längs der Schichtebene einen Rückschumpf von mindestens 3 % bezüglich der Längenausdehnung der Schicht, gemessen am freien Haftklebemassen-Film, besitzt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Beschichtungsverfahren ein Heißschmelz-Walzenbeschichtungsverfahren, ein Schmelzdüsen-Beschichtungsverfahren oder ein Extrusions-Beschichtungsverfahren ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Beschichtungsverfahren ein herkömmliches Beschichtungsverfahren mit anschließendem Dehnen oder Recken auf einem dehnbaren Träger ist.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die elektrisch leitfähige Haftklebemasse ein- oder doppelseitig auf einen blatt- oder bandförmigen Träger beschichtet wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Träger ein Transfer-Band, ein Releaseliner oder ein elektrisch leitendes Trägermaterial ist.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Haftklebemasse eine solch auf Polyacrylat- und/oder Polymethacrylatbasis eingesetzt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Haftklebemasse zu mindestens 50 Gew.-% auf zumindest einem acrylischen Monomer aus der Gruppe der Verbindungen der folgenden allgemeinen Formel basiert:



wobei  $R_1 = H$  oder  $CH_3$  ist und der Rest  $R_2 = H$  oder  $CH_3$  ist oder gewählt wird aus der Gruppe der verzweigten oder unverzweigten, gesättigten Alkylgruppen mit 2 - 30 Kohlenstoffatomen und das mittlere Molekulargewicht  $M_w$  der Haftklebmasse mindestens 200.000 g/mol beträgt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Haftklebmasse Vernetzer zugesetzt sind, insbesondere bi- oder multifunktionelle Acrylate und/oder Methacrylate, bi- oder multifunktionelle Isocyanate oder bi- oder multifunktionelle Epoxide.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Haftklebmasse unmittelbar nach oder während der Heißschmelz-Beschichtung vernetzt wird, vorzugsweise photochemisch.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Haftklebmasse elektrisch leitfähige Materialien beigesetzt sind, insbesondere Metallpartikel, Metallpulver, Metallkugeln, Metallfasern, wobei als Metalle insbesondere Nickel, Gold, Silber und Kupfer oder die folgenden nickelbeschichteten Partikel, nämlich Kupferpartikel, Nickelpartikel, Polymerkugeln, Polymerpartikel oder Glasmikrokugeln oder Glasmikrohohlkugeln.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die elektrisch leitfähigen Materialien in einem Anteil bis zu 200 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 5 und 50 Gew.-%, weiter vorzugsweise zwischen 10 und 40 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Haftklebmasse, beigemischt werden.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die elektrische Leitfähigkeit der Haftklebmasse zwischen 1 und 500 S/cm beträgt.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die elektrische Leitfähigkeit anisotrop ist und längs einer in der Haftklebeschicht liegenden Ebene geringer ist als quer zur Schichtebene, wobei sie in Richtung quer zur Schichtebene mindestens 2 S/cm beträgt.



14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Haftklebemasse weitere Stoffe oder Additive, wie Alterungsschutzmittel, Lichtschutzmittel, Ozonschutzmittel, Fettsäuren, Weichmacher, Keimbildner, Blähmittel, Beschleuniger und/oder Füllstoffe enthält.

5

15. Haftklebeartikel, insbesondere für die Verklebung zweier elektrischer Teile, erhältlich mit einer Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14.

16. Haftklebeartikel nach Anspruch 15 in Form eines Stanzlings.

10

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/13169

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09J7/00 C09J7/02 C09J9/02 C09J11/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,Y	WO 02/02709 A (HUSEMANN MARC ;TESA AG (DE); BARGMANN RENKE (DE); ZOELLNER STEPHAN) 10 January 2002 (2002-01-10) abstract page 1, line 10 -page 4, line 30 page 6 page 9, line 21-33; claims 6,7; tables 6-8	1-15
X,Y	WO 02/34854 A (STORBECK REINHARD ;HUSEMANN MARC (DE); TESA AG (DE); BARGMANN RENK) 2 May 2002 (2002-05-02) page 3, line 4 -page 7, line 35 page 10, line 18-31 page 25, line 26 -page 26, line 16; claims; tables 6-9 --- -/-	1-16

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 April 2004

Date of mailing of the international search report

28/04/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Meier, S

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intel. Application No

PCT/EP 03/13169

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 4 113 981 A (FUJITA MASANORI ET AL) 12 September 1978 (1978-09-12) cited in the application abstract column 2, line 8-46; claims 1,3 -----	1-16
Y	US 5 620 795 A (BENNETT GREGGORY S ET AL) 15 April 1997 (1997-04-15) cited in the application column 8, line 25 -column 9, line 10; claims 1,2 -----	1-16
Y	US 5 300 340 A (FLEMING MAURICE J ET AL) 5 April 1994 (1994-04-05) cited in the application abstract column 1, line 10-15 column 2, line 34-40; claims 1-8 -----	1-16

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intel International Application No

PCT/EP 03/13169

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0202709	A	10-01-2002	DE 10034069 A1 WO 0202709 A1 EP 1299493 A1 JP 2004502825 T US 2004038061 A1	07-02-2002 10-01-2002 09-04-2003 29-01-2004 26-02-2004
WO 0234854	A	02-05-2002	DE 10052955 A1 AU 1881002 A CN 1471566 T WO 0234854 A1 EP 1332192 A1 US 2004047985 A1	06-06-2002 06-05-2002 28-01-2004 02-05-2002 06-08-2003 11-03-2004
US 4113981	A	12-09-1978	JP 51020941 A JP 51021192 A CH 607666 A5 DE 2536361 A1 FR 2282148 A1 GB 1477780 A HK 43281 A NL 7509591 A ,B,	19-02-1976 20-02-1976 29-09-1978 26-02-1976 12-03-1976 29-06-1977 04-09-1981 17-02-1976
US 5620795	A	15-04-1997	AU 6030296 A CA 2224378 A1 CN 1190423 A EP 0837918 A1 JP 11508940 T WO 9703144 A1 US 6126865 A AU 692494 B2 AU 1054495 A BR 9408031 A CA 2174973 A1 DE 69429998 D1 DE 69429998 T2 DE 69433554 D1 EP 1097978 A1 EP 0728166 A1 JP 9505103 T WO 9513331 A1 US 5616670 A US 5654387 A US 5708109 A US 5602221 A US 5708110 A US 5883149 A US 5683798 A US 5756584 A AU 694287 B2 AU 4000695 A CA 2205223 A1 DE 69514383 D1 DE 69514383 T2 EP 0793695 A1 JP 10509198 T WO 9616134 A1	10-02-1997 30-01-1997 12-08-1998 29-04-1998 03-08-1999 30-01-1997 03-10-2000 11-06-1998 29-05-1995 17-12-1996 18-05-1995 04-04-2002 31-10-2002 18-03-2004 09-05-2001 28-08-1996 20-05-1997 18-05-1995 01-04-1997 05-08-1997 13-01-1998 11-02-1997 13-01-1998 16-03-1999 04-11-1997 26-05-1998 16-07-1998 17-06-1996 30-05-1996 10-02-2000 03-08-2000 10-09-1997 08-09-1998 30-05-1996
US 5300340	A	05-04-1994	US 5494730 A	27-02-1996

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/13169

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5300340	A	AU 2866189 A	31-08-1989
		BR 8900822 A	17-10-1989
		CA 1317002 C	27-04-1993
		DE 68914867 D1	01-06-1994
		DE 68914867 T2	10-11-1994
		EP 0330452 A2	30-08-1989
		ES 2053975 T3	01-08-1994
		JP 2160311 A	20-06-1990
		KR 9708547 B1	27-05-1997

---

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/13169

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C09J7/00 C09J7/02 C09J9/02 C09J11/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X,Y	WO 02/02709 A (HUSEMANN MARC ;TESA AG (DE); BARGMANN RENKE (DE); ZOELLNER STEPHAN) 10. Januar 2002 (2002-01-10) Zusammenfassung Seite 1, Zeile 10 -Seite 4, Zeile 30 Seite 6 Seite 9, Zeile 21-33; Ansprüche 6,7; Tabellen 6-8	1-15
X,Y	WO 02/34854 A (STORBECK REINHARD ;HUSEMANN MARC (DE); TESA AG (DE); BARGMANN RENK) 2. Mai 2002 (2002-05-02) Seite 3, Zeile 4 -Seite 7, Zeile 35 Seite 10, Zeile 18-31 Seite 25, Zeile 26 -Seite 26, Zeile 16; Ansprüche; Tabellen 6-9 --- -/--	1-16

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

20. April 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

28/04/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Meier, S

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/13169

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 4 113 981 A (FUJITA MASANORI ET AL) 12. September 1978 (1978-09-12) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung Spalte 2, Zeile 8-46; Ansprüche 1,3 -----	1-16
Y	US 5 620 795 A (BENNETT GREGGORY S ET AL) 15. April 1997 (1997-04-15) in der Anmeldung erwähnt Spalte 8, Zeile 25 -Spalte 9, Zeile 10; Ansprüche 1,2 -----	1-16
Y	US 5 300 340 A (FLEMING MAURICE J ET AL) 5. April 1994 (1994-04-05) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung Spalte 1, Zeile 10-15 Spalte 2, Zeile 34-40; Ansprüche 1-8 -----	1-16

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/13169

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0202709 A	10-01-2002	DE 10034069 A1	07-02-2002
		WO 0202709 A1	10-01-2002
		EP 1299493 A1	09-04-2003
		JP 2004502825 T	29-01-2004
		US 2004038061 A1	26-02-2004
WO 0234854 A	02-05-2002	DE 10052955 A1	06-06-2002
		AU 1881002 A	06-05-2002
		CN 1471566 T	28-01-2004
		WO 0234854 A1	02-05-2002
		EP 1332192 A1	06-08-2003
		US 2004047985 A1	11-03-2004
US 4113981 A	12-09-1978	JP 51020941 A	19-02-1976
		JP 51021192 A	20-02-1976
		CH 607666 A5	29-09-1978
		DE 2536361 A1	26-02-1976
		FR 2282148 A1	12-03-1976
		GB 1477780 A	29-06-1977
		HK 43281 A	04-09-1981
		NL 7509591 A ,B,	17-02-1976
US 5620795 A	15-04-1997	AU 6030296 A	10-02-1997
		CA 2224378 A1	30-01-1997
		CN 1190423 A	12-08-1998
		EP 0837918 A1	29-04-1998
		JP 11508940 T	03-08-1999
		WO 9703144 A1	30-01-1997
		US 6126865 A	03-10-2000
		AU 692494 B2	11-06-1998
		AU 1054495 A	29-05-1995
		BR 9408031 A	17-12-1996
		CA 2174973 A1	18-05-1995
		DE 69429998 D1	04-04-2002
		DE 69429998 T2	31-10-2002
		DE 69433554 D1	18-03-2004
		EP 1097978 A1	09-05-2001
		EP 0728166 A1	28-08-1996
		JP 9505103 T	20-05-1997
		WO 9513331 A1	18-05-1995
		US 5616670 A	01-04-1997
		US 5654387 A	05-08-1997
		US 5708109 A	13-01-1998
		US 5602221 A	11-02-1997
		US 5708110 A	13-01-1998
		US 5883149 A	16-03-1999
		US 5683798 A	04-11-1997
		US 5756584 A	26-05-1998
		AU 694287 B2	16-07-1998
		AU 4000695 A	17-06-1996
		CA 2205223 A1	30-05-1996
		DE 69514383 D1	10-02-2000
		DE 69514383 T2	03-08-2000
		EP 0793695 A1	10-09-1997
		JP 10509198 T	08-09-1998
		WO 9616134 A1	30-05-1996
US 5300340 A	05-04-1994	US 5494730 A	27-02-1996



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/13169

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5300340 A		AU 2866189 A	31-08-1989
		BR 8900822 A	17-10-1989
		CA 1317002 C	27-04-1993
		DE 68914867 D1	01-06-1994
		DE 68914867 T2	10-11-1994
		EP 0330452 A2	30-08-1989
		ES 2053975 T3	01-08-1994
		JP 2160311 A	20-06-1990
		KR 9708547 B1	27-05-1997